

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216549

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/40				
B 2 3 B 27/14	A			
B 2 3 P 15/28				
C 2 3 C 16/36				
28/00	B			

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-335135
(22) 出願日	平成6年(1994)12月21日
(31) 優先権主張番号	9 3 0 4 2 8 3 - 6
(32) 優先日	1993年12月23日
(33) 優先権主張国	スウェーデン (S E)

(71) 出願人	390038003 サンドビック アクティエボラーク SANDVIK ACTIEBOLAG スウェーデン国, エス-811 81 サンド ビック (番地なし)
(72) 発明者	ブヨルン イュングベレイ スウェーデン国, エス-122 44 エーン スチエーデ, カルストータルバーゲン 96
(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)

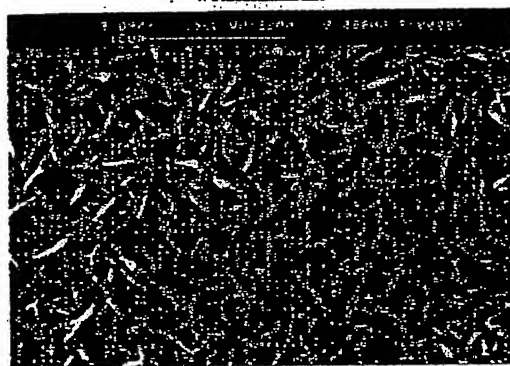
(54) 【発明の名称】 被覆硬質物品とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 被覆硬質物品として、工具寿命が改良される鋼や鋳鉄を工作するに有効な切削工具を提供する。

【構成】 基体に被覆した被覆物が少くとも (110) 方位で集合組織化された α -Al₂O₃ の層を含んでいる。このアルミナ層には本質的にクーリングクラックが存在せず、そのアルミナグレンは2-8 μ m長で1-10の長さ/幅の比を有している。

図面代用写真



Best Available Copy

写真

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1-10 μ m厚のアルミナ層を少なくとも1層含む<20 μ m厚の被覆物を具備した被覆硬質物品であって、 4×10^{-6} と $7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ の間の値の熱膨張係数を有している斯る被覆硬質物品において、該アルミナ層には本質的にクーリングクラックが存在していないことを特徴とする被覆硬質物品。

【請求項2】 該アルミナ層が(110)方位において1.5より大きい値の集合組織係数 $TC(hkl)$ を有するように集合組織化された単相 α 組織から成る、但し該集合組織係は次式で定義される：

【数1】

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1}$$

式中の $I(hkl)$ は (hkl) 反射の測定強度であり； $I_0(hkl)$ はASTM標準粉末パターン回折データであり； n は式の算出に用いる反射のサンプル数であり；使用される (hkl) 反射は(012)，(104)，(110)，(113)，(024)及び(116)における値である、請求項1に記載の被覆硬質物品。

【請求項3】 該アルミナ層が2.8 μ m長で且つ1-10の長さ／幅比を有する、請求項1或いは2に記載の被覆硬質物品。

【請求項4】 該アルミナ層が被覆物の最外層である、請求項1-3のいずれか1項に記載の被覆硬質物品。

【請求項5】 該アルミナ層が被覆物を構成する $TiC_xN_yO_z$ の層と接触している、請求項1-4のいずれか1項に記載の被覆硬質物品。

【請求項6】 該 $TiC_xN_yO_z$ 層が被覆物の最内層である、請求項1-5のいずれか1項に記載の被覆硬質物品。

【請求項7】 該物品の基体が超硬質炭化物合金、チタン基炭化物合金或いはセラミック製の切削インサートである、請求項1-6のいずれか1項に記載の被覆硬質物品。

【請求項8】 硬質基体にCVD工程において1種以上のアルミニウムのハロゲン化物を含有する水素担持ガス並びに加水分解剤及び／或いは酸化剤を高温度で接触させて基体にアルミナを被覆して成る被覆硬質物品を製造する方法において、

H_2O やその他の酸化種の総濃度レベルを用いて、CVD反応器における雰囲気中の酸化ポテンシャルを Al_2O_3 の核形成の前に低レベルに維持し、

反応ガスの CO_2 、 CO 及び $AlCl_3$ をこの順序で流すように制御することにより Al_2O_3 の核形成を開始し；該核形成中の温度を約850-1100℃に設定し；そして Al_2O_3 被覆物の成長する間に、硫黄とフッ素を含有する混合ガスを反応混合ガスに添加することとを特徴とする、被覆硬質物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は被覆硬質物品とその製造方法、具体的には切粉出し工作用のアルミナ被覆切削工具とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミナを切削工具に施すための化学蒸着法(CVD)は15年以上の永きに亘って産業界で実施されている。 Al_2O_3 並びに他の耐久性材料の耐摩耗性は文献で大いに論じられている。CVD法は金属が周期律表のIVB、VB及びVIB族の遷移金属の酸化物、炭化物及び窒化物の被覆物(コーティング)を生成するためにも用いられる。この化合物の多くには、摩耗抵抗性、即ち保護性の被覆物のための用途が見い出されているが、多大の注目は TiC 、 TiN 及び Al_2O_3 に向けられている。

【0003】セメンテッドカーバイド、即ち超硬質炭化物合金の切削工具であって、その上に種々のタイプの Al_2O_3 被覆物、例えば純 $\kappa-Al_2O_3$ 、 κ と α の Al_2O_3 の混合アルミナ、非常に粗粒化した $\alpha-Al_2O_3$ 等が被覆されている、斯る切削工具は永年に亘って市販されている。 Al_2O_3 は種々の相： α 、 κ 、 γ 、 β 、 θ 等になるように結晶化される。耐摩耗性の Al_2O_3 被覆物のCVD法で最も多く得られる2種の相は熱力学的に安定な、六方晶系 α 相と準安定性の κ 相である。一般に、 κ 相は0.5-2.0 μ mの範囲のグレンサイズに微細粒化(グレン化)され、多くの場合柱状晶の被覆物形態を呈する。更に、 $\kappa-Al_2O_3$ 被覆物には結晶学的欠陥がなく、ミクロ多孔やボイド(空隙)がない。

【0004】 $\alpha-Al_2O_3$ グレンは蒸着条件に依存して1-6 μ mのグレンサイズを有する一般的に粗い粒子である。この粒子では、多孔と結晶学上の欠陥が普通に生じている。

【0005】 α 相と κ 相はいずれも切削工具に蒸着されたCVDアルミナ被覆物中に存在する。市販の切削工具では、 Al_2O_3 が TiC の被覆された炭化物やセラミックの基体に常に施こされている(参照：USP 3, 837, 896、再発行USP 29, 420)ので、 TiC 面とアルミナ被覆物間の界面化学反応は特に重要である。この場合の TiC 層は化学式 $TiC_xN_yO_z$ (但し、 TiC の炭素が酸素及び／或いは窒素により完全に或いは部分的に置換されている)で表される層を含んでいることを理解すべきである。

【0006】セメンテッドカーバイド製の切削工具に酸化物を施こして更に耐摩耗性を向上させる方策それ自体は、例えばUSP再発行特許29, 420とUSP 4, 399, 168、4, 018, 631、4, 490, 191で立証されている通り良く知られている。これらの特許は酸化物被覆物品と、異なる予めの処理、例えばT

i C被覆セメンテッドカーバイドの前段処理がその後に蒸着される酸化物の接着を如何に高めるかを開示している。アルミナ被覆物品は更にUSP 3, 736, 107, 5, 071, 696, 及び5, 137, 774に開示されており、それでは Al_2O_3 層が α 相、 κ 相、 α 相と κ 相の組合せ等を含む。

【0007】USP 4, 619, 866は硫黄(S)、テルル(Te)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)及びその混合物から成る群から選択されたドーパントの影響の下に金属ハロゲン化物の加水分解を利用することによって急速に成長する Al_2O_3 層を生成させる方法を記述している。硫黄基ドーパントの幾つかの事例として、 H_2S 、 COS 、 CS_2 、 SF_6 、 SO_2Cl_2 及び SO_2 を挙げ得る。このようなプロセス条件の下で、本質的に2種の Al_2O_3 相、即ち α 相と κ 相が生成される。結果の被覆物は相対的に小さい κ -グレンと相対的に大きな α -グレンの混合物から成る。この方法では、被覆物品に均一の層厚分布の被覆物を作り出す。

【0008】スウェーデン特許出願第9101953-9号は微細グレン化 κ -アルミナ被覆物を成長させる方法を開示している。別のスウェーデン特許出願第9203852-0号では、微細にグレン化した(012)集合組織の $\alpha-Al_2O_3$ 被覆物を得る方法が開示されている。セメンテッドカーバイドにこの特別の Al_2O_3 被覆物を施こしたものは、鋳鉄工作に特に有用なものであることが判明している。

【0009】アルミナとセメンテッドカーバイド基体の熱膨張係数の相違により、網目状のクラックが冷却した Al_2O_3 被覆物に生成される(例えば、USP 5, 123, 934と本願の図4参照)。 Al_2O_3 被覆工具による特定の切削工作では、上記クラック(クーリングクラック)は全被覆物組織のスポット状のフレーキング(flaking)を引き起こす可能性がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は本質的にクーリングクラックのない、結果として鋼、ステンレス鋼、鋳鉄に対する切削性能が向上するアルミナ被覆物の施こされた切削工具を提供することにある。更に本発明の目的は、硬質基体、好ましくは前述の TiC_xNyO_z 被覆物に所望のマイクロ組織と結晶学上の(110)集合組織を備えた同質異像(polymorph) α の少なくとも単相 Al_2O_3 層を、当該特性が Al_2O_3 層において安定させるのに適した核形成と核成長の条件を用いて施こすことにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、硬質合金の基体とこれに蒸着した耐摩耗性被覆物を含んで成る切削工具において、当該被覆物が1以上の耐火性層であって、その少なくとも1層がクーリングクラックが本質

的に存在しない同質異像 α の(110)集合組織化 Al_2O_3 層であることを特徴とする切削工具が提供される。

【0012】

【作用】本発明の方法によれば、クーリングクラック(cooling crack)の数を低減させるだけでなく、各クーリングクラックの長さと幅を低減させたスミヤカミクロ組織と結晶学上の集合組織を有する $\alpha-Al_2O_3$ 被覆物が成長することは驚くべき事実である存在する。クーリングクラックは孤立していて、網目状になっていない(図2, 4と比較して)。このような Al_2O_3 層で被覆されたセメンテッドカーバイド工具は鋼や鋳鉄の工作に用いたとき、特に工具表面が湿式ブラスト処理で一段と滑らかに仕上げられているならば、従来式工具に較べて工具寿命が改良される。

【0013】本発明を更に具体的にいえば、本発明は $<20\mu m$ 厚の被覆物を具備した $4-7, 10^{-6}K^{-1}$ の熱膨張係数を有する被覆体であって、当該被覆物品が $1-10\mu m$ 厚のクーリングクラックが本質的に存在しない少くとも1層のアルミナを含む、スミヤカミアルミナ被覆物品に関する。好ましくは、この被覆物品は基体が焼結された炭化物やチタン基炭窒化物合金或いはサーメットの切削工具インサートである。本発明に係る Al_2O_3 層の好適例は、X線回折(XRD)測定法により定まる方位(110)の結晶成長配向を有する集合組織係数(TC)は次式で定義される。

【0014】

【数2】

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1}$$

但し、

$I(hkl) = (hkl)$ 反射強度の測定値

$I_0(hkl) = ASTM$ 標準粉末パターン回折データの標準強度

$n =$ 算出に用いた反射数

(hkl) 反射: (012), (104), (11

0), (113), (024), (116)の各面における反射

【0015】本発明によれば、(110)結晶面の組におけるTCは1.5より大きく、好ましくは2.5より大きく、最も好ましくは3.5より大きい。

【0016】 Al_2O_3 グレンのサイズは適用する核形成と核成長の条件に依存して変動する。平均グレンサイズは5000倍率のSEM写真から決定する。少くとも10個の Al_2O_3 グレンをランダムに選定し、その長(L)と幅(W)を測定する。本発明に係る被覆物ではL/W比は1-10、好ましくは3-7であり、 $L = 2-8\mu m$ である。

【0017】アルミナ層の上記特徴に加えて、被覆物の組織は周期律表のIVB、VB及びVIB族の金属から成る

群から選択されたTiその他の金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸炭化物及び/或いは酸炭窒化物B、Al及びSi及び/或いはその混合物を含み、好ましくはTiC_xN_yO_zを含む。

【0018】本発明の好ましい例では、上記のアルミナ層は最上層として施こされるが、その上に、1以上の同種のアルミナ層を施こしてもよい。

【0019】別の好ましい例では、アルミナ層はその下のTiC_xN_yO_zの層と接触する。

【0020】本発明に係る集合組織化Al₂O₃被覆物はAl₂O₃の核形成の前にCVD反応器における雰囲気酸化ポテンシャルを細心に制御することによって得られる。H₂Oやその他の酸化種(スピーシス)の総濃度レベルを5ppmより小さくするのが好ましい。しかし、Al₂O₃の核形成は反応ガスの順番を制御することにより、即ちCO₂、CO、AlCl₃の順にガスを反応器に入れ、且つ温度を850-1100℃、好ましくは1000-1050℃にすることにより引き起こす。適用される核形成条件はアルミナの同種異像(polymorph)、アルミナのグレんサイズ及びある程度の所望集合組織を定める。蒸着工程中には、硫黄-フッ素含量混合ガス、好ましくはSF₆を混合反応物に所望の被覆物マイクロ組織を得るために添加する。その他の

工程	1	2
CO ₂	4%	4%
AlCl ₃	4%	4%
CO	2%	-
SF ₆	-	0.2%
HCl	1%	4%
H ₂	残部	残部
圧力	55mbar	100mbar
温度	1000℃	1030℃
時間	1時間	5.5時間

【0023】XRD分析によれば、Al₂O₃被覆物のα単相の(110)面での集合組織(texture)係数TC(110)が4.5であった。SEM解析によれば、本質的にクラックの存在しないα-Al₂O₃被覆物がL=3.5μm、W=0.7μmの平均グレんサイズを有するプレート状グレんから構成されていた。しかし、ほんの僅かのクラックが生じていたが、このクラックは約0.01μmの幅と約20μmの平均長を有していた。

【0024】B) A)のセメンテッドカーバイド基体を用い、これにA)で説明したように、TiCN(5.5μm)とAl₂O₃(6.5μm)を被覆した。但し、Al₂O₃蒸着工程は従来法に従って実施され、その結果の被覆物は粗いα-と微細κ-Al₂O₃グレんの混合物であった。この被覆物には、平均クラック距離が100μmで、クラック幅が約0.05μmの充分に発達したクラックパターンが観測された。

可能な添加物としては、H₂S+HF、SF₄、CF₄+H₂S等々を挙げ得る。しかし、厳密な条件は使用する装置の設計仕様にある程度依存する。必要な集合組織と被覆物の同種異像が得られたか否かを確認し、核形成と蒸着の条件を集合組織と被覆物形態の度合を変えるために本明細書に従って変更することは当業者にとって可能な範囲内の行為である。

【0021】

【実施例】

例1

A) 熱膨張係数が6.3×10⁻⁶K⁻¹であって、6.5%のCo、8.5%の立方晶炭化物及び残部WCの組成を有するセメンテッドカーバイド(超硬質炭化物合金)の切削インサートを用い、これに5.5μm厚のTiCN層を被覆した。同じ被覆サイクル中の次の工程として、6.5μm厚のα-Al₂O₃層を蒸着した。水素担持ガスの酸化能力(ポテンシャル)、即ち水蒸気濃度を厳密に、Al₂O₃の核形成の前に5ppmより低いレベルになるように設定した(USP5,071,696参照)。CO₂、CO及びAlCl₃を含む反応混合ガスを所定の順番で水素担持ガスに添加した。

【0022】Al₂O₃蒸着工程1,2の際の混合ガスとその他のプロセス条件は以下の通りであった。

【0025】A)とB)から得られた被覆工具は被覆物表面を平滑にするために150メツシユのAl₂O₃粉末でブラスト処理された。次に、仕上げられた工具である切削インサートを延性铸铁(AISI 60-40-18, DIN GGG40)の正面工作したときのエッジとレーキ面のフレーキングに関して試験を行った。切刃が1回転中に2度断続されるような形状の工作物に対し、以下の切削データを用いて工作した。

切削データ

速度=150m/分

切込み=2.0mm

送り=0.1mm/rev

各インサートは工作物の面に対し1度の切削を行った。

【0026】試験結果は下記の表に、レーキ面と工作物切粉の間の総接触面積に対してフレーキングを蒙ったレーキ面の面積の割合とフレーキングを蒙ったエッジラインの割合として表されている。

フレッキング (%)
エツジライン レーキ面

A) 単相/集合組織化

α -Al₂O₃ (発明品)

B) α + κ -Al₂O₃ (比較品)

0

0

45

8

【0027】例2

A) と B) から得た切削インサートを用い、これを合金鋼 (AISI 1518, W-no. 1, 0580) の工作物に対する正面工作において生じるエツジラインフレッキングに関して以下の切削データで試験を行った。工作物は1回転中に3度継続するような形状のものであった。

切削データ:

速度=130-220m/分

切込み=2mm

送り=0.2mm/rev

各インサートは工作物の面に対し1度の切削を行った。

【0028】結果は下記の表にフレッキングを蒙ったエツジラインの割合として表された。

フレッキング (%)

エツジライン

0

35

D) 単相/集合組織化

α -Al₂O₃ (発明品)

E) α + κ -Al₂O₃ (比較品)

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、クラックの発生が抑制されていることから、鋼や鋳鉄の工作においてフレッキングの発生が低減した。耐久性の向上した。寿命の長い切削工具が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る代表的なAl₂O₃被覆物の3,000倍の倍率で撮影した金属組織を表す走査電子顕微鏡 (SEM) の図面に代る写真である。

【図1】



写 真

【図2】本発明に係るAl₂O₃被覆物の200倍の倍率で撮影した金属組織を表す走査電子顕微鏡を表す図面に代る写真である。

【図3】従来の代表的なAl₂O₃被覆物の図1に対応した、金属組織を表す図面に代る3,000倍の写真である。

【図4】従来のAl₂O₃被覆物の図2に対応した、金属組織を表す図面に代る200倍率の写真である。

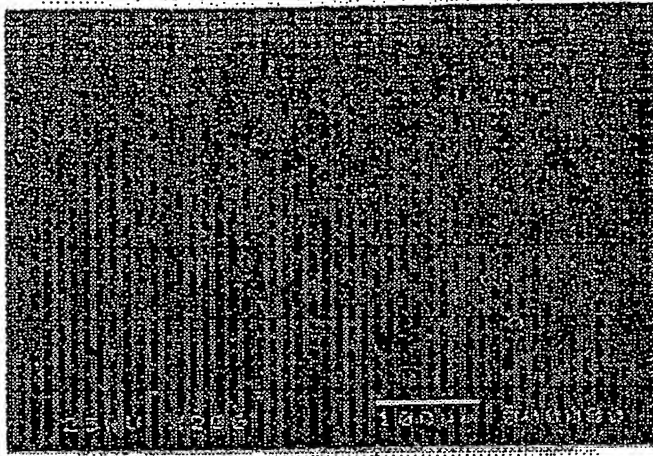
【図3】



写 真

【図2】

図面代用写真



写真

【図4】

図面代用写真



写真

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成14年3月8日(2002.3.8)

【公開番号】特開平7-216549

【公開日】平成7年8月15日(1995.8.15)

【年通号数】公開特許公報7-2166

【出願番号】特願平6-335135

【国際特許分類第7版】

C23C 16/40

B23B 27/14

B23P 15/28

C23C 16/36

28/00

【FI】

C23C 16/40

B23B 27/14 A

B23P 15/28

C23C 16/36

28/00 B

【手続補正書】

【提出日】平成13年10月29日(2001.10.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1-10 μ m厚のアルミナ層を少なくとも1層含む<20 μ m厚の被覆物を具備した被覆硬質物品であって、 4×10^{-6} と $7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ の間の値の熱膨張係数を有している斯る被覆硬質物品において、

該アルミナ層には冷却割れが存在していないことを特徴とする被覆硬質物品。

【請求項2】 該アルミナ層が(110)方位において1.5より大きい値の集合組織係数 $TC(hkl)$ を有するように集合組織化された単相 α 組織から成る、但し該集合組織係数は次式で定義される：

$$TC(hkl) = I(hkl) / I_0(hkl) [1/n \sum \{ I(hkl) / I_0(hkl) \}] - 1$$

式中の $I(hkl)$ は (hkl) 反射の測定強度であり； $I_0(hkl)$ はASTM標準粉末パターン回折データであり； n は式の算出に用いる反射のサンプル数であり；使用される (hkl) 反射は(012)，(104)，(110)，(113)，(024)及び(116)における値である、請求項1に記載の被覆硬質物品。

【請求項3】 該アルミナ層が2.8 μ m長で且つ1-

10の長さ／幅比の粒子を有する、請求項1或いは2に記載の被覆硬質物品。

【請求項4】 該アルミナ層が被覆物の最外層である、請求項1-3のいずれか1項に記載の被覆硬質物品。

【請求項5】 該アルミナ層が被覆物を構成する $TiC_xN_yO_z$ の層と接触している、請求項1-4のいずれか1項に記載の被覆硬質物品。

【請求項6】 該 $TiC_xN_yO_z$ 層が被覆物の最内層である、請求項5に記載の被覆硬質物品。

【請求項7】 該被覆硬質物品の基体が超硬質炭化物合金、チタン基炭化物合金或いはセラミック製の切削インサートである、請求項1-6のいずれか1項に記載の被覆硬質物品。

【請求項8】 被覆硬質物体の基体に化学蒸着工程において1種以上のアルミニウムのハロゲン化物を含有する水素担持ガスと、加水分解剤と酸化剤とのいずれか1種を高温で接触させて基体にアルミナを被覆して成る被覆硬質物品を製造する方法において、 H_2O やその他の酸化種の総濃度レベルを5ppmより小さくして、化学蒸着反応器における雰囲気酸化ポテンシャルを Al_2O_3 の核形成の前に低レベルに維持し、

反応混合ガスの CO_2 、 CO 及び $AlCl_3$ をこの順序で流すように制御することにより Al_2O_3 の核形成を開始し；該核形成中の温度を850-1100℃に設定し；そして Al_2O_3 被覆物の成長する間に、硫黄とフッ素を含有する混合ガスを反応混合ガスに添加することとを特徴とする、被覆硬質物品の製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.